

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-112938

(43)Date of publication of application : 29.06.1984

(51)Int.Cl.

C07C 53/02
C07C 55/06
C07C 59/06
// B01J 19/12
B01J 31/02

(21)Application number : 57-221768

(71)Applicant : TOKYO INST OF TECHNOL

(22)Date of filing : 20.12.1982

(72)Inventor : TATSUKI SHIGEO
KITAMURA NOBORU

(54) PHOTO-REDUCTION OF CARBON DIOXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain formic acid, oxalic acid, lower hydroxy acid, etc., in high efficiency, by the irradiation of light to an aqueous medium containing CO₂, bipyridinium dicatuon, a reducing photosensitizer, and a reducing agent for the regeneration of the photosensitizer.

CONSTITUTION: Formic acid, oxalic acid, etc. can be prepared by the irradiation of light to an aqueous medium (preferably a mixture of water and alcohol, etc.) containing (A) CO₂, (B) the bipyridinium dication of formula (R₁ and R₂ are H, alkyl, aralkyl, etc.; X is Cl, I, Br, SO₄, PO₄, etc.), (C) a reducing photosensitizer [e.g. tris(2,2'-bipyridine) ruthenium (II)], and (D) a reducing agent (e.g. triethanolamine). The compound (A) is reduced to the radical by the light irradiation in the presence of the component (B), and CO₂ is reduced with the radical. The photosensitizer with its reducing power lost is regenerated with the component (C) and recycled.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USFC)

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—112938

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 53/02
55/06
59/06
// B 01 J 19/12
31/02

識別記号

1 0 2

庁内整理番号
8318—4H
8318—4H
8318—4H
6542—4G
7059—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月29日

発明の数 1
審査請求 有

(全 6 頁)

⑭ 二酸化炭素の光還元方法

1

① 特 願 昭57—221768

② 出 願 昭57(1982)12月20日

⑦ 発 明 者 田附重夫
横浜市神奈川区三ツ沢中町21—

⑧ 発 明 者 喜多村昇

川崎市麻生区虹ヶ丘2丁目3—
4—602

⑨ 出 願 人 東京工業大学長

⑩ 代 理 人 弁理士 杉村暁秀 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称 二酸化炭素の光還元方法

2. 特許請求の範囲

1. (1)二酸化炭素、ならびに(2)ビビリジニウムジカチオン、(3)ビビリジニウムジカチオンを光還元し得る還元性光増感剤および(4)還元性を失なつた光増感剤を再生するための還元剤を含有する水性媒体に光照射することを特徴とする二酸化炭素の光還元方法。

2. ビビリジニウムジカチオンがメチルピオロゲンである特許請求の範囲の第1項に記載の方法。

3. 還元性光増感剤がトリスビビリジニルテニウム(II)錯体またはトリスビジアジニルテニウム(II)錯体である特許請求の範囲の第1項または第2項に記載の方法。

4. 水性媒体が水と混和し得る有機溶媒と水との混合溶媒である特許請求の範囲の第1～3項のいずれか一つの項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は二酸化炭素の光還元方法、特にビビリジニウムジカチオンおよび還元性光増感剤を用いる二酸化炭素の光還元方法に関するものである。

二酸化炭素は炭素の最高酸化状態にある安定な化合物であり、無尽蔵に存在する資源である。これを出発原料として有機化合物を合成することは省資源の観点からも期待されている。更に、この反応プロセスに近紫外—可視光エネルギーを有効に利用できるならば、太陽エネルギーの有効利用としても意義が認められる。二酸化炭素の光還元固定は植物体のクロロプラスト内で行われているが、これまで純有機化学的には電子供与性および電子受容性の有機化合物を組合わせた系に二酸化炭素を共存させて光照射することによつて極めて低効率ではあるが二酸化炭素が還元されることが知られているのみである。二酸化炭素の光還元はエネルギーおよび資源の問題の立場から重要であり、また工業的にも重要な課題の一つである。

本発明者等は、これらの事情に鑑み、二酸化炭

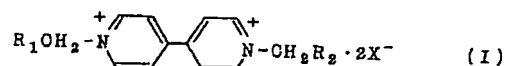
素の光還元固定の高効率化を鋭意研究したところ、ビビリジニウムジカチオンと還元性光増感剤とを組合わせ使用することにより上述の目的を達成できることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は(1)二酸化炭素、ならびに(2)ビビリジニウムジカチオン、(3)ビビリジニウムジカチオンを光還元し得る還元性光増感剤および(4)還元性を失った光増感剤を再生するための還元剤を含有する水性媒体に光照射することとを特徴とする二酸化炭素の光還元方法に関するものである。

本発明方法では、(i)水性媒質中でビビリジニウムジカチオンを還元性光増感剤の存在下に光照射することによりビビリジニウムカチオンラジカルに変換し、(ii)同時に共存する二酸化炭素をビビリジニウムカチオンラジカルにより還元すると共に、(iii)還元性を失った光増感剤を共存する光増感剤再生用還元剤によつて還元性光増感剤に還元してこれをビビリジニウムジカチオンの還元に循環使用することにより、二酸化炭素を高い効率

で、例えば、ギ酸、シュウ酸および低級オキシ酸などに光還元固定することができる。

ここにビビリジニウムジカチオンは、固体状態ではアニオン X^- と対になつて、次の一般式(I)で表わされる塩として存在する。



式中の R_1 および R_2 は同一または異なるもので、水素、アルキル基またはアラルキル基を示し、さらにスルホン酸残基、カルボン酸残基などのアニオン性基あるいは四級アンモニウム塩、スルホニウム塩基などのカチオン性基、さらにこれらのアニオン性基やカチオン性基を有するアルキル基またはアラルキル基であつてもよい。 X^- は Cl^- 、 I^- 、 Br^- などの電荷数1のアニオンを示すが、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} などの電荷数2以上のアニオンで置き換えることが可能で、この場合にはアニオンの電荷の総和数がプラス電荷の総和数と等しくなるように置き換える。一般式(I)で表わされる化合物として

は、例えば、メチルビオローゲン、エチルビオローゲン、ベンジルビオローゲン、 γ,γ' -ビビリジニウム-1,1'-ビス(エチルスルフォネート)などがある。本発明方法において酸化還元機能を定める根本因子は上式(I)で表わされるビビリジニウム塩の骨格構造であり、 R_1 および R_2 の違いによつて溶解性、分子の集合性などの物理的性質に差が生じても、酸化還元を行う化学的能力にはほとんど差が生じない。またアニオン X^- の違いによつても本質的な酸化還元反応性は影響を受けない。

還元性光増感剤とは、その励起状態がビビリジニウムジカチオンに電子移動を行う能力のある化合物群を意味する。式(I)で表わされるビビリジニウム塩の光還元については既知であり、この際利用できる還元性光増感剤は多数知られており、例えば、トリス(2,2'-ビビリジン)ルテニウム(II)のようなトリスビビリジンルテニウム(II)錯体で代表されるビビリジン錯体類、トリス(2,2'-ビピラジン)ルテニウム(II)のようなトリスビ

ジアジニルテニウム(II)錯体で代表されるジアジン錯体類、ポルフィリン錯体類、芳香族炭化水素類、ヘテロ芳香族炭化水素類、ベンゾフェノン類、各種色素類など多様である。これらの還元性光増感剤群は全て利用可能であるが、光吸収波長領域、安定性、ターンオーバー数などの利用効率に因する種々の要因を考慮して選択する必要がある。既に水の光分解反応の触媒として研究例の多いトリスビビリジンルテニウム(II)錯体、ビジアジニルテニウム(II)錯体およびポルフィリン錯体類は特に有効な還元性光増感剤である。還元性光増感剤のターンオーバー数を増大するには、反応系に還元剤を共存させて還元性を失った光増感剤を還元剤の作用により還元性光増感剤に再生する必要がある。光増感剤再生用還元剤としては多数の既知の還元剤を挙げることができ、光増感剤を還元し得る酸化電位を有する化合物であればよい。例えば、トリエタノールアミン、アスコルビン酸、ジチオナイト、これらの混合物を使用することができる。特に、トリエタノールアミンが好ましい。

水性媒体としては水のみを用いても反応は進行するが、ビビリジニウムジカチオンおよび還元性光増感剤の種類によつては水のみでは十分な溶解度が得られない場合がある。この場合には水と混和性の有機溶媒と水との混合媒体を用いるのが好ましい。水と混和性の有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリンなどの低級アルコール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。水性媒体は極性の高いものが好ましく、低極性有機溶媒を主成分とする水性媒体は好ましくない。

二酸化炭素を反応系に導入する方法としては圧入法またはバブル法があるが、本反応プロセスは常圧で充分進行する。しかし、反応系を高圧にすると反応媒体への二酸化炭素の溶解度が高くなるので、反応容器の耐圧性の範囲内で圧入することは好ましい条件である。

照射する光の波長は還元性光増感剤の吸収スペクトル領域である必要がある。また、水性媒体お

よびビビリジニウムジカチオンに光が吸収されることは、エネルギー利用効率の低下の原因となり、また反応系の光分解などの副反応を起す恐れがあるため好ましくない。このため、光の波長は通常300nm以上である。従つて、反応容器は通常のガラス製反応器で充分である。光源の種類としては、光の波長に応じて水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、太陽光などを選択使用すればよい。

反応温度には特に制限はないが、反応系が流動状態にある温度であることが必要である。高温にすることは、二酸化炭素の溶解度が減少するので不利である。通常、室温で反応を行うのが適当である。

本発明方法においては、上述のように、次の3種の反応：

(i) 水性媒体中でビビリジニウムジカチオンを還元性光増感剤の存在下に光照射することにより還元してビビリジニウムジカチオンの還元体であるビビリジニウムカチオンラジカルを生成する

ビビリジニウムジカチオンの還元反応、

(ii) 共存する二酸化炭素を(i)の反応で生成したビビリジニウムカチオンラジカルにより還元する二酸化炭素の還元方法、および

(iii) (i)の反応で還元性を失つた光増感剤を共存する光増感剤再生用還元剤によつて還元性光増感剤に再生する光増感剤の還元反応

が同一反応系内で同時に行われ、これにより二酸化炭素を光還元して高い効率で例えばギ酸、シュウ酸および低級オキシ酸を得ることができる。

次に本発明を実施例および比較例について詳述する。

実施例 1

バイレットスガラス製円筒型反応器にトリス(2, 2'-ビビリジン)ルテニウム(II) 8×10^{-5} M、メチルピオローゲン 2×10^{-3} M、トリエタノールアミン 0.6 M を含有する水溶液 10 ml を入れ、これに二酸化炭素を 100 ml/分の速さで吹き込みながら、300 W 高圧水銀灯を用いて、7 cm の距離より、硫酸銅水溶液フィルターを介して、

2 時間光照射を行つた。反応系の温度制御は行わなかつた。反応溶液を細管式等速電気泳動装置(島津製作所 I P - I B 型)にて分析したところ、 1.8×10^{-3} M の濃度のギ酸が生成しており、またシュウ酸、グリコール酸なども生成していることが判明した。反応溶液の色は無色であつて、二酸化炭素を吹き込む前と較べて変化が認められなかつた。

これに対し、二酸化炭素の代りに窒素ガスを吹き込んだ場合には、ギ酸、シュウ酸およびグリコール酸などの生成は全く認められず、メチルピオローゲンの還元体であるカチオンラジカルが反応系中に蓄積されて青紫色を呈した。このことから実施例 1 の反応条件において、光エネルギーは還元性光増感剤であるトリス(2, 2'-ビビリジン)ルテニウム(II)に選択的に吸収され、メチルピオローゲンがカチオンラジカルに還元されていることが判る。

実施例 2

実施例 1 と同様の反応条件において 8 時間光照

射を行い、同様の方法で分析したところ、

6.9×10^{-8} M の濃度のギ酸のほかにシュウ酸、グリコール酸などが認められた。

実施例 3

実施例 1 において、還元性光増感剤としてトリス(2,2'-ビピラジン)ルテニウム(II) 6×10^{-5} M を用い、その他の条件を実施例 1 と同様にして、2 時間光照射を行つた。反応終了後、実施例 1 と同様の分析法で分析したところ、 4.9×10^{-8} M の濃度のギ酸のほかにシュウ酸が認められた。反応溶液の色は無色であつて、二酸化炭素を吹き込む前と較べて変化が認められなかつた。

これに対し、二酸化炭素の代りに窒素ガスを吹き込んだ場合には、ギ酸およびシュウ酸などの生成は全く認められず、メチルピオローゲンの還元体であるカチオンラジカルが反応系中に蓄積されて青紫色を呈した。このことから、実施例 3 の反応条件においても、光エネルギーは還元性光増感剤であるトリス(2,2'-ビピラジン)ルテニウム(II)に選択的に吸収され、メチルピオローゲンが

で光照射を 5 時間行つた。反応溶液を実施例 1 と同様に分析したが、ギ酸およびシュウ酸の生成は認められなかつた。

比較例 2

実施例 1 と同様の反応器にトリス(2,2'-ビピラジン)ルテニウム(II) 6×10^{-5} M およびトリエタノールアミン 0.6 M を含有する水溶液 10 ml を入れ、これに二酸化炭素を 100 ml/分の速さで吹き込みながら、実施例 1 と同様の条件で光照射を 5 時間行つた。ギ酸およびシュウ酸の生成は認められなかつた。

特許出願人 東京工業大学長

代理人弁理士 杉 村 暁

同 弁理士 杉 村 興



特開昭59-112938(4)

カチオンラジカルに還元されていることが判る。

実施例 4

実施例 3 と同様の反応条件において 5 時間光照射を行い、同様の方法で分析したところ、

1.5×10^{-2} M の濃度のギ酸のほかにシュウ酸、グリコール酸が認められた。

上述の実施例 1 ~ 4 において、還元性光増感剤を加えない場合には、光吸収が行われず、従つて光反応が起らないのは当然のことであるが、電子移動剤であるメチルピオローゲンおよび光増感剤再生用還元剤であるトリエタノールアミンのうちのいずれか一方を欠く場合には、下記の比較例に示すように、二酸化炭素の還元は全く認められなかつた。

比較例 1

実施例 1 と同様の反応器にトリス(2,2'-ビピラジン)ルテニウム(II) 6×10^{-5} M およびメチルピオローゲン 2×10^{-2} M を含有する水溶液 10 ml を入れ、これに二酸化炭素を 100 ml/分の速さで吹き込みながら、実施例 1 と同様の条件

手 続 補 正 書

昭和 58 年 12 月 19 日



特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 57 年 特 許 願 第 221768 号

2. 発明の名称

二酸化炭素の光還元方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京工業大学長

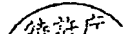
4. 代理人 〒100 東京都千代田区横が四三丁目2番4号
旗山ビルディング7階
電話 (581) 2241 番(代)

(5925) 弁理士 杉 村 暁 秀
外 1 名

5.

6. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲、発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容 (別紙の通り)



1. 明細書第1頁第3～19行の特許請求の範囲を次の通りに訂正する。

「2. 特許請求の範囲

- 1 (1) 二酸化炭素、ならびに(8) 4, 4'-ビビリジニウムジカチオン、(8) 4, 4'-ビビリジニウムジカチオンを光還元し得る還元性光増感剤および(4)還元性を失なつた光増感剤を再生するための還元剤を含有する水性媒体に光照射することと特徴とする二酸化炭素の光還元方法。
- 2 4, 4'-ビビリジニウムジカチオンがメチルピオローゲンである特許請求の範囲の第1項に記載の方法。
- 3 還元性光増感剤がトリスビビリジニルテニウム(II)錯体またはトリスビシアジニルテニウム(II)錯体である特許請求の範囲の第1項または第2項に記載の方法。
- 4 水性媒体が水と混和し得る有機溶媒と水との混合溶媒である特許請求の範囲の第1～3項のいずれか一つの項に記載の

方法。」

2. 明細書第2頁第2～3行、第3頁第2行、第7行、第7～8行、第12～13行、第14行、第15～16行、第19行、第4頁第8行、第5頁第12～13行、第14～15行、第7頁第2行、第8頁第1行、第17行、第19行、第20行、第9頁第1行および第2～3行の「ビビリジニウムジカチオン」を「4, 4'-ビビリジニウムジカチオン」に訂正する。
3. 同第4頁の式(1)の下第2行および第7行の「アラキル基」を「アリアル基」に訂正する。
4. 同第9頁第4行の「還元方法」を「還元反応」に訂正し、
同頁第11行の「する。」の後に「なお、以下にMはモル/ℓを意味する。」を加入する。
5. 同第10頁第1行の「2時間光照射」を「波長320 nm以上の光にて2時間照射」に訂正する。
6. 同第10頁第6行の「判明した。」の後に「このギ酸収量は量子収率に換算すると1.7%であつた。」を加入する。

7. 同第11頁第10行の「認められた。」の後に「このギ酸収量は量子収率に換算すると4.7%であつた。」を加入する。

8. 同第13頁第12行以下に下記の実施例を加入する。

「実施例 5

ジカチオンとして式(I)の4, 4'-ビビリジニウムジカチオン ($R_1 = R_2 = \text{フェニル基}$) $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ を用いた点を除き、実施例1と同様の反応条件において2時間光照射を行い、同様の方法で分析したところ、 $2.24 \times 10^{-8} \text{ M}$ の濃度のギ酸が認められた。このギ酸収量は量子収率に換算すると1.0%であつた。

実施例 6

ジカチオンとして式(I)の4, 4'-ビビリジニウムジカチオン ($R_1 = R_2 = -\text{CH}_2\text{SO}_3^-$) $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ を用いた点を除き、実施例1と同様の反応条件において2時間光照射を行い、同様の方法で分析したところ、 $2.31 \times 10^{-8} \text{ M}$ の濃度のギ酸が認められた。このギ酸収量は量子収

率に換算すると1.0%であつた。

実施例 7

ジカチオンとして式(1)の4,4'-ビビリジニウムジカチオン ($R_1 = R_2 = \text{フェニル基}$) $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ を用いた点を除き、実施例3と同様の反応条件において2時間光照射を行い、同様の方法で分析したところ、 $5.99 \times 10^{-8} \text{ M}$ の濃度のギ酸が認められた。このギ酸収量は量子収率に換算すると1.8%であつた。

実施例 8

ジカチオンとして式(1)の4,4'-ビビリジニウムジカチオン ($R_1 = R_2 = -\text{OH}_2\text{SO}_3^-$) $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ を用いた点を除き、実施例3と同様の反応条件において2時間光照射を行い、同様の方法で分析したところ、 $7.08 \times 10^{-8} \text{ M}$ の濃度のギ酸が認められた。このギ酸収量は量子収率に換算すると2.2%であつた。」

代理人弁護士

杉 村 隆 秀
外 1 名

